

1. 研究実施計画

課題名：環境調和型メディアとしての超臨界二酸化炭素逆ミセル系の創出

研究機関名：独立行政法人産業技術総合研究所

任期付研究員氏名：川上 貴教

①研究の意義、目的、必要性

(1) 意義、目的、必要性

<意義>

本研究を実施する一般的な意義

環境に有害な溶媒類の使用制限は年々厳しくなっている。フロンは既に全廃が決定し、続いてトリクロロエタンやクロロホルム等の塩素系溶媒が廃止の方向へ進んでいる。既存の有機溶媒類には無毒で爆発性や引火性がないものはなく、今や安全な代替溶媒の開発は急務である。

そういった観点から、特別な有機溶媒を用いない超臨界流体技術は環境に害のない技術として近年注目を集めている。特に超臨界二酸化炭素は31℃、7.5MPaという比較的取扱が容易な臨界点を有することから、超臨界抽出などの分野で20年程前から工業的に用いられてきた。

しかし超臨界二酸化炭素には、油性の物質は溶解するが親水性物質特に無機塩類は全く溶解しない、という重大な欠点があった。通常の有機溶媒類に親水性物質を可溶化させる場合は界面活性剤等の添加による逆ミセル可溶化が行われるのだが、通常の界面活性剤は超臨界二酸化炭素中ではミセル形成どころか溶解すらせず全く利用できなかった。

本研究により超臨界二酸化炭素中での逆ミセル形成が可能となれば、親水性物質の可溶化により無機物の超臨界抽出が可能となるばかりでなく、安全な代替溶媒として精密洗浄や反応溶媒としての新しい分野での応用が可能となる。その上、超臨界流体中での逆ミセルを反応場として用いた場合には、従来になかった高効率、高選択的な新しい化学反応が起きることも確認されていることから、超臨界二酸化炭素としての用途も飛躍的に拡張される。

国研として実施する意義

代替溶媒の開発は、今後期待される環境調和型の産業構造への転換を図る上で極めて重要な意味をもつ。しかし、産業界においてこういった種類の基礎研究を行う余裕はない。また、環境問題の解決や産業構造の転換のような問題は、既に特定企業のみが関与すべきものではなく、日本国全体の問題として国策として推進すべき価値のある研究である。

<目的>

本研究の目的は大別すると以下の三つである

- 超臨界二酸化炭素中で用いる界面活性剤類の確立
- 超臨界二酸化炭素中での逆ミセルの基礎的性質の解明
- 超臨界二酸化炭素逆ミセル中での特異的反応系の創出

これらは、ポンチ絵で後述されるように相補的關係にある。

＜必要性＞

当該研究を実施しなければならない一般的な必要性

超臨界二酸化炭素中での逆ミセルの研究は、世界的にみてもまだほとんど進んでいない。それどころか、超臨界二酸化炭素中で使用できる界面活性剤類の報告そのものがほとんどなく、数少ない界面活性剤類の報告例に関しても、400気圧もの極めて高压条件でほんの1～3%溶解する程度のものである。また、これらの報告例に関しては、物理化学的に厳密な取り扱いにいたっておらず、学術的にも工業的にも基礎的なデータが圧倒的に不足している。つまり実質的な意味での超臨界二酸化炭素逆ミセルは未だ存在していないといえる。そのため、本研究を進めることは学術的にも工業的にも大きな波及効果を及ぼすことが期待される。

当研究機関で実施する必要性

東北工業技術研究所は通商産業省工業技術院内でも超臨界流体研究のメッカとして特に重点化された研究所であり、国際的にみても特に超臨界流体の物理化学的・分光学的手段による解明に関しては定評がある。当該分野に関する優秀な人材と世界有数の設備も充実しており、本格的な超臨界逆ミセルの研究を行う上で最も適した国内機関である。

②研究の概要

(1) 超臨界二酸化炭素中で用いる界面活性剤類の開発

アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性などの様々な界面活性剤類（市販品および新規に合成したもの）について、系統的に超臨界二酸化炭素中への溶解性および逆ミセル形成能力を調べる。

(2) 超臨界二酸化炭素中での逆ミセルの基礎的性質の測定

(1)で良好な特性を示した化合物を用いて、光散乱測定により逆ミセルの粒径分布を調べる。また、紫外可視吸光光度計、蛍光分光光度計などを用いてミセル内の極性や粘性などの微視的性質を調べる。さらに、IRとNMRを用いてミセル内の水分子と溶質分子の存在状態を調べる。以上のような方法論で温度圧力などのマクロな条件と、その際の逆ミセルの状態および逆ミセル内でのミクロな特性の関連性を明らかにする。

(3) 超臨界二酸化炭素逆ミセル中での特異的反応系の探索

超臨界二酸化炭素逆ミセルの微視的性質を活用した新たな化学反応系を探索する。

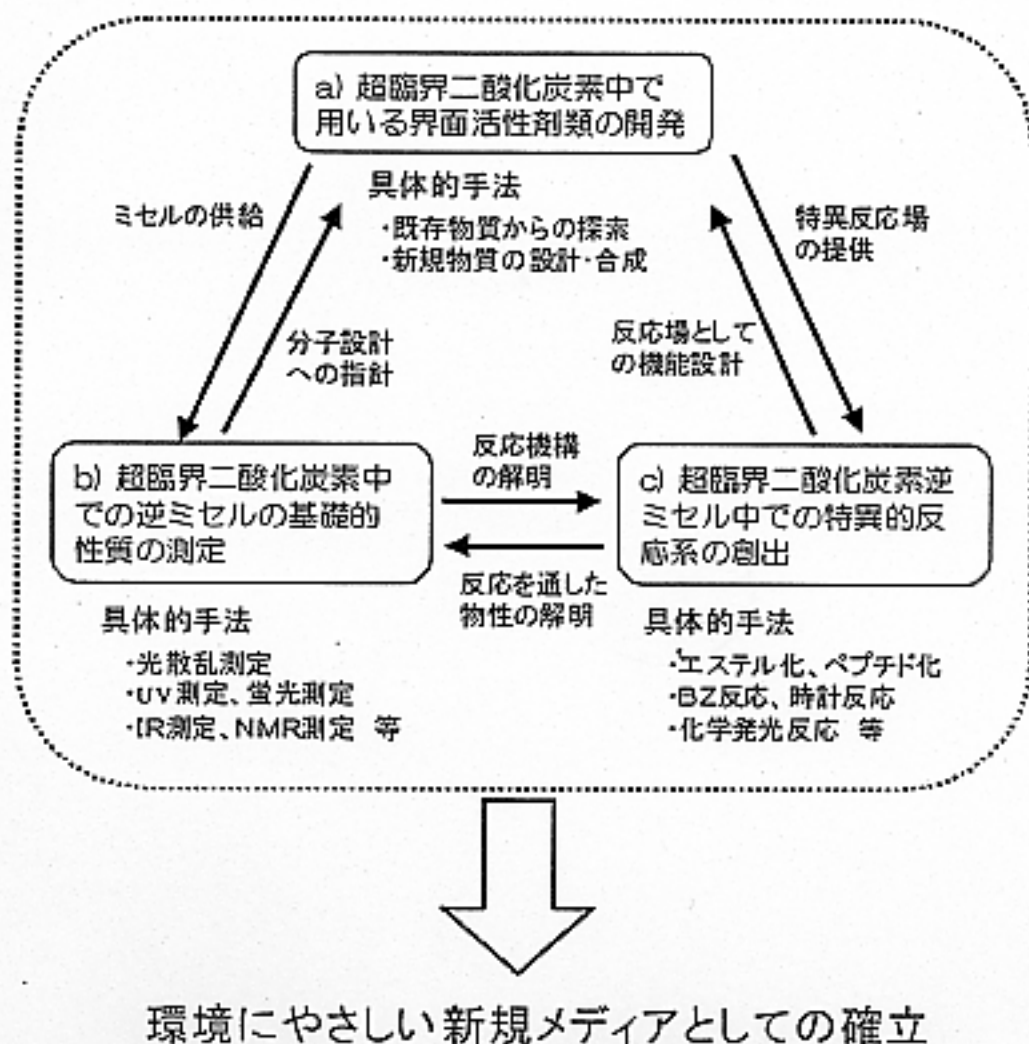
③研究目標

- (1) 超臨界二酸化炭素中で用いる界面活性剤類の確立
- (2) 超臨界二酸化炭素中での逆ミセルの基礎的性質の解明
- (3) 超臨界二酸化炭素逆ミセル中での特異的反応系の創出

通常、本研究を実現する上で(1)の探索・開発が最も困難とされる。世界的にみても超臨界二酸化炭素中で用いる界面活性剤の報告は *Nature* や *Science* に数例あるのみで、これまで国内の研究者の報告に至っては皆無であった。しかし、当研究室では既に超臨界二酸化炭素中で有効な界面活性剤類の分子設計について萌芽的成果を得ている。そのため、本研究では(1)に関しては既に実現の見通しがついている。

また、当研究所ではこれまで超臨界エタン/AOT/水の逆ミセル系を用いた、物性評価および、ミセル内の反応に関する基礎研究を継続的に行ってきた。その成果は国内外でも高い評価を得ており、多大なノウハウの蓄積をそのまま超臨界二酸化炭素逆ミセル系に活用することが可能である。

④ポンチ絵



2. 研究成果の概要

①研究成果

(1)従来存在し得なかった低い圧力(7.5MPa~10MPa)で容易に超臨界二酸化炭素に溶解する界面活性剤を開発した。

(2)紫外可視吸光度法により二酸化炭素中での臨界ミセル濃度条件の測定を行った。その結果 10^{-4} mol/l 以上の濃度範囲で界面活性剤が逆ミセルを形成していることを明らかにした。なおこの値は、界面活性剤が最も溶解し難い低圧条件での溶解度よりもさらに2桁以上も小さな値であることから、超臨界二酸化炭素に対して界面活性剤が溶解できる全領域において逆ミセルを形成し得るとということが判明した。

(3)界面活性剤の構造と溶解度の関連性を、ミセル内部の微小水相、共存し電離する炭酸由来イオン、親水基の HLB 値、対イオンの親水的構造形成などから説明し、界面活性剤設計に関する大きな指針を得た。

②波及効果、発展方向、改善点等

現在、環境に調和した超臨界流体を用いた新しい研究が多分野にわたり展開されている。本研究は代替溶媒として期待されている超臨界二酸化炭素の最大の欠点を補い、溶媒としての機能を広げることから、これらの多岐にわたる超臨界流体研究の全てに一つの新しい方向性を与えるのに加え、実際の超臨界流体を利用した技術における現場での解決策を与えることができる。

この研究自体はまだ試験的なものであるため、これをひとつの呼び水として界面化学分野の研究者を多数参入させるのと同時に、民間と共同で実用化に向けてより安全・有用な媒体として用いられるように改善する。